

УДК 543.423

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ И АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИСТОЧНИКОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ

С.Б.Заякина

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Ак.Лаврентьева, 3
sbz@che.nsk.su

Поступила в редакцию 11 сентября 2005 г.

Исследованы условия возбуждения и аналитические возможности источников спектров, применяемых для конкретных аналитических задач. Проведенные исследования показали, что условия возбуждения в исследуемых источниках спектров достаточно сильно отличаются. На основании результатов спектральной диагностики параметров плазмы для каждого источника выбраны оптимальные условия проведения анализа.

Для геохимических и экологических исследований показана перспективность применения экспериментальной автоматизированной установки, состоящей из дугового двухструйного плазматрона и двух дифракционных спектрографов ДФС-8 и ДФС – 458, с регистрацией спектров многоканальными анализаторами МАЭС. Автоматизация и компьютеризация всего процесса анализа переводит традиционный атомно-эмиссионный метод на современный уровень и делает его конкурентно способным с импортными дорогостоящими приборами.

Заякина Светлана Борисовна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник группы окислительного фторирования ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, по совместительству - старший научный сотрудник в лаборатории аналитической геохимии Объединенного Института геологии, геофизики и минералогии им. А.А. Трофимука СО РАН.

Область научных интересов: методы атомной спектроскопии, изучение условий возбуждения спектральных линий в различных плазменных источниках, новые методики определения благородных металлов и элементов платиновой группы, экологические исследования.

Автор более 70 публикаций

Атомно – эмиссионный спектральный анализ является до сих пор самым информативным методом исследования вещества. Результаты анализа во многом определяются параметрами плазмы источников, применяемых для атомизации и возбуждения спектра определяемого элемента. Настоящая работа посвящена определению параметров плазмы и установлению аналитических возможностей дугового разряда постоянного тока, емкостного высокочастотного разряда и аргонового дугового двухструйного плазматрона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дуга постоянного тока

Дуга постоянного тока является весьма распространенным источником, применяемым в практике атомно-эмиссионного спектрального анализа при исследовании высокочистых материалов. Наиболее перспективным оказался химико-спектральный метод анализа, сочетающий химическое или физическое концентрирование микропримесей на графитовом коллекторе, а затем спектральный анализ концентрата в дуге постоянного тока. При этом в концентрат микропримесей вводится легкоионизируемый элемент –

“носитель”. Подбором концентрации носителя добиваются оптимального отношения интенсивности линии (I_n) к интенсивности фона ($I_{фон}$). Нами изучено влияние “носителя” на параметры плазмы дуги постоянного тока [1].

Графитовый коллектор, содержащий микропримеси и «носитель» (NaCl) в различной концентрации, помещали в кратер нижнего электрода - анода. Катодом служил графитовый электрод, заточенный на плоскость. В узкий канал (диаметром 1 мм) в катод помещали смесь графитового порошка с термометрическим элементом - цинком. После поджига дуги силой тока 10 А катодное пятно локализовалось на малом отверстии канала, и при этом стабилизировалось положение плазмы во время эксперимента. Специально рассчитанной системой освещения проецировали плазму дуги на плоскость щели кварцевого спектрографа средней дисперсии ИСП-30 повернутого так, что щель спектрографа и вертикальная ось изображения дуги взаимно перпендикулярны. Применяли фотографическую регистрацию спектров, возбуждаемых в центральном сечении разряда на равном расстоянии от электродов.

Высокочастотный емкостной разряд (ВЧЕ – разряд)

Развитие новых направлений в науке и технике (микроэлектроника, наноматериалы, оптоэлектроника) поставило на повестку дня аналитической химии задачу локального анализа, а также анализ микрообъектов, масса которых составляет десятые доли миллиграмма. Для решения этих задач нами предложено применить высокочастотный емкостной разряд (Е- разряд).

Из литературы [2 – 4] известно, что емкостные Е - разряды имеют ряд преимуществ по сравнению с индукционными Н-разрядами, представителем которых является широко распространенный источник - индуктивно-связанная плазма (ICP). Е - разряды обладают более высокой стабильностью параметров плазмы, для возбуждения и поддержания которой требуется гораздо меньшая мощность, а также более мягкие условия охлаждения стенок разрядной камеры, что повышает КПД и экономичность источника.

Экспериментальная установка состоит из генератора ВЧД-1,6-40-1 с рабочей частотой 40 МГц мощностью 0,5-1,5 кВт [5, 6] и разрядной камеры, представляющей собой двойную водоохлаждаемую кварцевую трубку с внешними кольцевыми медными электродами, подключенными параллельно подстроечному конденсатору анодного колебательного контура. Плазмообразующим га-

зом служил аргон. Разряд зажигали при пониженном давлении с помощью вспомогательного электрода, затем расход газа повышали и далее самостоятельный разряд горел при атмосферном давлении в открытой системе. Для ввода пробы в плазму применяли пневматический распылитель оригинальной конструкции [7], позволяющий работать с малыми объемами проб и обеспечивающий низкий расход раствора (0,05 – 0,1 мл/мин). Крупность капель аэрозоля не превышала 10 мкм.

Безэлектродный высокочастотный Е- разряд может существовать в двух формах: диффузной и контрагированной (шнуровой). Для анализа материалов высокой чистоты контрагированная форма разряда является более перспективной по следующим причинам:

- в ней эффективно возбуждаются элементы с высоким потенциалом ионизации;
- можно достичь низких значений контрольного опыта, так как плазма не касается стенок разрядной камеры, и анализ ведется в контролируемой атмосфере;
- расход пробы, достаточный для проведения одного анализа, составляет 0,03-0,06 мл/мин, что особенно важно для анализа объектов микроэлектроники, где объем пробы лимитирован.

Дуговой двухструйный плазматрон

При геологических и геохимических исследованиях особый интерес вызывают установки, позволяющие проводить элементный анализ непосредственно порошковых образцов. Для получения достоверных результатов часто требуется проанализировать пробы большой массы, 100 мг и более. При традиционном применении дугового разряда постоянного тока навеска составляет не более 30 мг. Использование дугового двухструйного плазматрона (ДДП) и особой системы ввода пробы позволяет решить вопрос о представительности проб для геохимических исследований.

Высокая температура плазмы этого источника дает возможность определять широкий круг элементов одновременно, получать интенсивные атомные и ионные линии с высокими потенциалами возбуждения. Введение порошковой пробы в зону слияния плазменных струй позволяет исключить фон от электродов, который в случае дуги постоянного тока часто ограничивает пределы обнаружения микропримесей. Большой объем плазмы в сочетании со сравнительно невысокой скоростью газовых потоков обуславливает полноту испарения порошков и большое время пребывания атомов в зоне возбуждения.

Нами исследована оригинальная автоматизи-

рованная установка, подробно описанная в работах [8, 9]. Дуговой двухструйный плазматрон, разработанный в Институте физики Национальной академии наук Кыргызской Республики, служил источником возбуждения спектров. Исследуемый мелкодисперсный порошок равномерно пневматически вдувается в поток между струями плазмы. Для равномерной подачи пробы и исключения влияния физических свойств (удельного веса, адгезионных свойств, крупности частиц) использовали предварительное высокочастотное взмучивание порошка.

Плазменный факел ДДП расположен на оптической оси двух дифракционных спектрографов ДФС-8 и ДФС – 458 (обратная линейная дисперсия составляет 0.3 нм/мм и 0.48 нм/мм соответственно). Применение двух спектрографов позволяет одновременно регистрировать разные участки спектра с необходимым разрешением, исключая наложения от матричных элементов. Для регистрации спектров в кассетных частях спектрографов установлены Анализаторы Многоканальные Атомно-Эмиссионных Спектров (МАЭС), выпускаемые ООО «ВМК – Оптоэлектроника», г. Новосибирск. Анализатор МАЭС зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 21013-01 (сертификат RU.C.27.003A.N.9760). Модернизация спектрографа ДФС 458 существенно расширила возможности этого спектрального прибора, улучшилось качество спектра, а рабочий спектральный диапазон для решетки 1800 шт/мм составил 190-368 нм. Особенно перспективной оказалась возможность работать в диапазоне длин волн короче 230 нм.

Изучению подвергали режимы при определении благородных металлов и элементов платиновой группы (БМ и ЭПГ). Для одновременного определения большой группы элементов, включая золото, серебро и платиновые металлы были выбраны следующие условия: сила тока – 90 А, расход аргона для образования плазмы 2-3 л/мин, для подачи порошка 0.8 - 1,2 л/мин, время регистрации спектра 6 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Исследование дуги постоянного тока

1.1. Распределение параметров плазмы в дуге постоянного тока

В дуге постоянного тока температуру T измеряли методом Орнштейна [10] по относительной интенсивности линий цинка $Zn\ I\ 307.6\text{ нм}$ и $Zn\ I\ 328.2\text{ нм}$. Цинк вводили в графитовый порошок в концентрации 0.3 масс. %. Исследования показали, что для выбранной пары линий при этой

концентрации самопоглощения не наблюдается.

Электронную концентрацию n_e в плазме дуги постоянного тока определяли по отношению интенсивностей ионной и атомной линий магния $Mg\ II\ 297.55\text{ нм}$ и $Mg\ I\ 277.98\text{ нм}$ с использованием результатов измерения температуры. Расчетная формула и атомные константы для Mg взяты из [11, 12].

При фотографической регистрации спектров дуги постоянного тока проводили пересчет интегральных значений интенсивности спектральной линии в локальные излучательные способности (обращение уравнения Абеля [13]) с помощью уточненных коэффициентов в таблице Ларькиной [14].

Результаты измерения радиального распределения температуры $T(r)$ и электронной концентрации $n_e(r)$ в разные моменты времени горения дуги показали, что нет заметного изменения обсуждаемых характеристик в течение времени полного выгорания пробы при концентрациях “носителя” (NaCl) в графитовом коллекторе 0.5%, 4% и 10%. Этот эффект можно объяснить следующим. Известно, что большие концентрации натрия в пробе снижают температуру электрода, и испарение “носителя” замедляется. С уменьшением содержания натрия в пробе по мере его выгорания температура электрода повышается и скорость испарения натрия увеличивается так, что его концентрация в плазме мало меняется в течение времени экспозиции.

На рис. 1 приведены усредненные по времени экспозиции (времени полного выгорания пробы) результаты измерения распределений $T(r)$ и $n_e(r)$ при различных концентрациях NaCl в графитовом порошке.

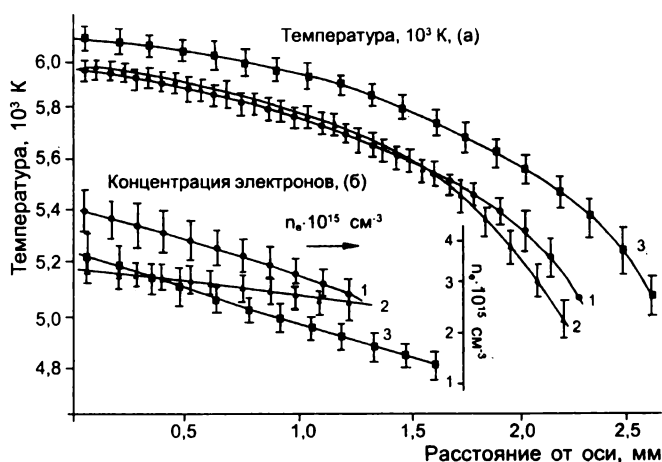


Рис.1. Радиальные распределения температуры (а) и электронной концентрации (б) для разных содержаний NaCl в угольном коллекторе: 1 – 10 %, 2 – 4%, 3 – 0,5 %

В каждой точке r_i усредняли 40–50 параллельных измерений. Относительное стандартное от-

клонение для среднего значения $T(r)$ составляло 0.4–0.8 %, а для $n_e(r)$ – 10–15 %. Как видно из рис. 1, при концентрациях NaCl в графитовом коллекторе 4% и 10% разница в распределении температуры экспериментально не обнаруживается. При уменьшении содержания “носителя” от 10 % до 0.5 % температура повышается по всему радиальному направлению от 100 К на оси до 200–300 К на периферии, а зона возбуждения расширяется.

Концентрация электронов на оси меняется в пределах $(3-4) \cdot 10^{15}$ частиц / см³ и слабо возрастает с повышением концентрации NaCl в графитовом коллекторе.

1.2. Оптимизация методик анализа для дуги постоянного тока с “носителем”

Исследование перераспределения частиц в зоне разряда при изменении концентрации носителя показало, что для элементов с потенциалом ионизации $V_i > 8$ эВ изменение концентрации носителя не сказывается на распределении атомов и ионов в зоне разряда. Для элементов с $V_i < 7.5$ эВ степень ионизации частиц понижается с увеличением концентрации носителя. При малой концентрации NaCl (0.5%) для атомов с низким потенциалом ионизации в распределении частиц наблюдается максимум на некотором расстоянии от оси дуги. При одинаковой концентрации носителя распределение излучения по радиусу дуги соответствует потенциалу ионизации, при этом радиус зоны возбуждения увеличивается от Mg к Zn, Sn и Tl. При уменьшении концентрации NaCl фон, накапливающийся за время экспозиции, заметно падает. Распределение фона имеет максимум на оси дуги и плавно спадает к периферии.

Проведенная оценка показала, что изменение условий возбуждения, вызванное уменьшением концентрации NaCl от 10% до 0.5 %, несущественно сказывается на интенсивности спектральных линий. Интенсивность спектральных линий элементов с $V_i > 7$ эВ увеличивается в 1.2 раза, а интенсивность линий элементов с низким потенциалом ионизации уменьшается (расчеты для Tl дают уменьшение в 1.7 раза).

Для аналитических целей выбрана оптимальная концентрация “носителя” – 0.5 % NaCl в графитовом коллекторе. Применение катода специальной формы, обеспечивающей образование “застойной” зоны в плазме, увеличивает отношение $I_d/I_{\text{фон}}$ для легколетучих элементов за счет увеличения времени пребывания частиц в зоне разряда. Для этих примесей достигнуто снижение пределов обнаружения в 3-5 раз. Разработан-

ная методика позволяет определять 16 микропримесей: Al, Ag, Bi, Be, Cd, Co, Cr, Cu, In, Ni, Pb, Sn, Te, Tl, Nb, Zn – с пределами обнаружения $(1-3) \cdot 10^{-6}$ масс. % по отношению к графитовому концентрату. Результаты исследования использованы для оптимизации и усовершенствования методов анализа большой группы разнообразных объектов (галлия, германия, кремния и их соединений).

2. Исследование высокочастотного емкостного разряда (ВЧЕ – разряда)

2.1. Пространственное распределение температуры и концентрации электронов в ВЧЕ-разряде

В высокочастотном емкостном разряде температуру определяли двумя способами: по группе атомных линий аргона (T_{ex}) и по относительной интенсивности ионных линий железа ($T_{\text{и}}$). Концентрацию электронов измеряли по штарковскому уширению линии водорода H_β . Для определения n_e в центральных зонах разряда предложено приближенное соотношение [15]

$$\lg \Delta \lambda_k = 0.67 \lg (n_e / 10^{14}) - 0.06k - 0.16$$

где $\Delta \lambda_k$ – полные ширины линии H_β на высоте $I_k = (k/10) I_{\text{max}}$, I_{max} – интенсивность в максимуме, k – целое число. Применение этого соотношения для диапазона концентраций $1 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{16}$ см⁻³ позволяет решить задачу оценки n_e даже в тех случаях, когда полуширину линии H_β невозможно измерить экспериментально и таким образом получить более полную информацию о пространственном распределении концентрации электронов в аргоновой плазме. Оценка суммарного вклада аппаратного и доплеровского уширений линии H_β показала, что обеими этими величинами можно пренебречь без заметного ухудшения точности определения концентрации электронов [16].

Для получения локальных значений параметров плазмы при фотографической регистрации спектров ВЧЕ-разряда измеренные интегральные значения интенсивностей спектральных линий пересчитывали в локальные излучательные способности по методу обращения уравнения Абе-ля, используя статистическую регуляризацию [17].

Измерения, проведенные в различных сечениях ВЧЕ-разряда, позволили восстановить пространственные распределения параметров. Результаты спектральной диагностики (рис. 2) показали, что контрагированный ВЧЕ-разряд имеет параметры плазмы, отличные от параметров дуги постоянного тока и индуктивно-связанной плазмы [5]:

1. Концентрация электронов в различных се-

чениях плазматрона увеличивается от $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в периферийных зонах разряда до $(5-7) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в приосевых областях. Для применяемых газовых режимов характерно повышение концентрации электронов с увеличением расхода аргона.

2. Радиальные распределения температуры имеют максимум на оси разряда. Температура меняется от 9800–9500 К на оси разряда до 5500–4500 К на периферии зоны возбуждения.

3. Проведенные оценки показали, что для приосевых зон плазмы критерии достоверности модели локального термодинамического равновесия [18, 10] выполняются достаточно хорошо.

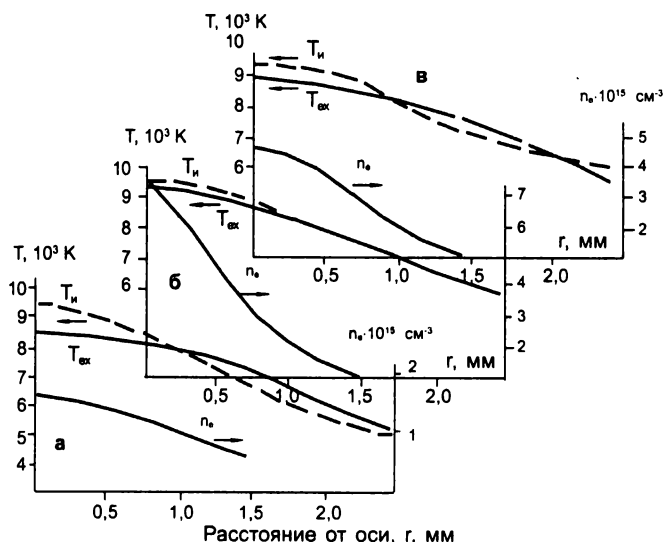


Рис.2. Распределение параметров плазмы по объему ВЧЕ-разряда: а- сечение на входе в плазматрон, б- в середине разрядной камеры между кольцевыми электродами, в- на выходе из плазматрона. T_{ex} – температура, рассчитанная по атомным линиям аргона, $T_{\text{и}}$ – температура, рассчитанная по ионным линиям железа

2.2. Аналитические возможности ВЧЕ-разряда

Сопоставление экспериментальных данных с результатами спектро-томографической диагностики позволило выбрать оптимальные условия

проведения атомно-эмиссионного анализа для одновременного определения большой группы элементов.

Проведенный термодинамический расчет позволил определить как состав плазмы, так и соотношение концентраций отдельных плазменных форм, а также пространственное распределение этих составляющих по объему разряда. Полученные результаты позволили идентифицировать спектр разряда при введении различных растворов и сопутствующих компонентов, а также выявить спектральные помехи.

Область 280–340 нм, где находятся наиболее чувствительные линии многих определяемых элементов, оказалась закрытой молекулярным спектром. Поэтому для некоторых элементов использовали менее чувствительные линии в других областях длин волн. Свободной от молекулярных полос оказалась область 350–450 нм, где находятся аналитические линии Mo, Ca, Cr, Ga, Pb, Tl. В спектре дуги эта область закрыта полосами CN. Для области 200–280 нм использовали аналитические линии, обычно применяемые в практике спектрального анализа.

Абсолютные пределы обнаружения элементов q_{min} , рассчитанные в предположении, что минимально обнаружимый сигнал равен $\Delta S_{\text{min}} = \Delta S_k + 4s_{\Delta S_k}$ (ΔS_k – сигнал контрольного опыта – разность почернений аналитической линии и фона, $s_{\Delta S_k}$ – стандартное отклонение сигнала контрольного опыта), приведены в табл. 1. Для установления нижней границы определяемых концентраций C_n , т.е. наименьшей концентрации, которая может быть определена с погрешностью, не превышающей заданную [19], экспериментально изучали зависимость относительного стандартного отклонения единичного определения s_r от концентрации C .

Таблица 1

Абсолютные пределы обнаружения микропримесей, рассчитанные по 4-с критерию

Аналитическая линия элемента, нм	$q_{\text{min}}, 10^{-8} \text{ г}$	Аналитическая линия элемента, нм	$q_{\text{min}}, 10^{-8} \text{ г}$	Аналитическая линия элемента, нм	$q_{\text{min}}, 10^{-8} \text{ г}$
Al I 394,4	1	Ga I 417,2	0,1	Pb I 405,8	2
As I 234,9	1	Ge I 265,2	1	Pt I 306,5	1
B I 249,8	0,2	Fe II 260,0	1	Sb I 259,8	3
Be I 234,9	0,1	In I 325,6	1	Si I 251,6	1
Ca I 393,4	1	Mg II 279,6	1	Te I 214,3	3
Cd I 228,8	0,3	Mn I 406,3	1	Tl I 377,6	1
Co I 345,3	1	Mo I 379,8	1	Zn I 213,9	1
Cr I 357,9	1	Ni I 361,9	5		
Cu I 327,4	0,2	P I 253,6	1		

Эти зависимости приведены на рис.3 для Cd, Co, Ga, In, аналитические линии которых находятся в разных областях спектра, а значения нижних границ определяемых концентраций с соответствующими им относительными стандартными отклонениями приведены в табл.2.

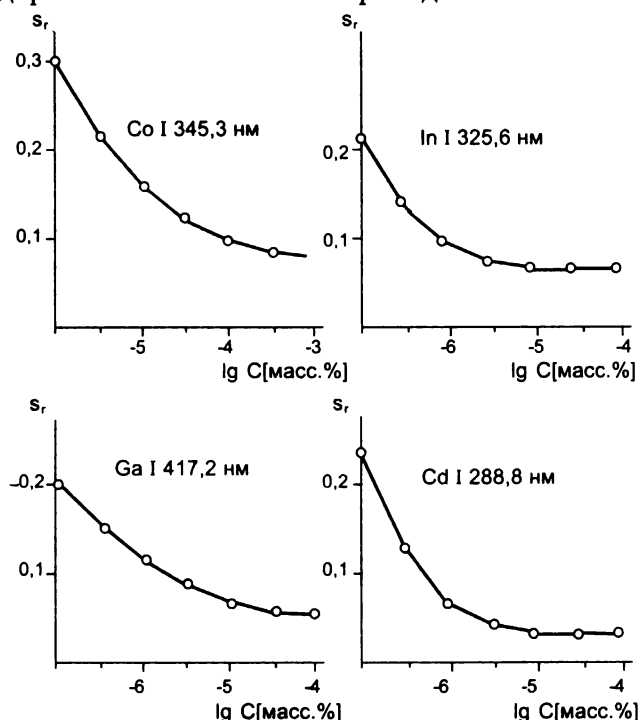


Рис. 3. Зависимость относительных стандартных отклонений единичных определений от концентрации для различных элементов

Таблица 2

Нижние границы определяемых содержаний

Аналитическая линия элемента, нм	$s_{r,0}$	Нижняя граница	
		$C_n, 10^{-6} \text{ мас. \%}$	$q_n, 10^{-8} \text{ г}$
Cd I 228,8	0,2	0,8	0,4
In I 325,6	0,15	0,5	0,25
Co I 345,3	0,2	6	3
Ga I 417,2	0,15	0,6	0,3

Из представленных данных следует, что исследованный вариант ВЧЕ-разряда позволяет работать с очень низкими концентрациями аналитов и малыми объемами исследуемого вещества, что делает перспективным его применение в аналитических целях. В настоящее время этот разряд нашел широкое применение в плазмохимии для технологических целей [20]

3. Исследование аргонового дугового двухструйного плазматрона (ДДП)

3.1. Распределения температуры по высоте факела ДДП

По конструктивным особенностям системы регистрации для дугового плазматрона мы не

имели возможности провести определение локальных параметров плазмы, а измеряли так называемую «эффективную» или интегральную температуру $T_{эф}$. Эти значения, определенные из относительных интенсивностей термометрической пары, могут быть использованы для описания только относительных интенсивностей спектральных линий с приблизительно такой же разницей энергий возбуждения и для атомов с близкими значениями потенциала ионизации [21]. В связи с этим для описания процессов при определении благородных и платиновых металлов в качестве термометрического элемента выбрано железо. Для измерения температуры дугового плазматрона были выбраны 14 атомных линий железа [12], из которых составили 17-22 термометрические пары. Для всех выбранных линий самопоглощение отсутствовало, концентрация Fe в пробе составляла $10^{-4}\%$.

Изучали распределения «эффективной» температуры и интенсивности спектральных линий определяемых элементов по высоте плазменного факела ДДП [22, 23]. Для этого нами проведено сканирование излучения факела по высоте. Осветительной системой добивались резкого изображения факела в плоскости щели спектрографа. Щель спектрографа вырезалась вертикальная осевая часть изображения факела. Ширина щели составляла 15 мкм, высота 1 мм. С помощью микрометрического винта горелку плазматрона перемещали в вертикальном направлении с шагом 1 мм, регистрируя спектр излучения в каждом положении. За основание факела ($h=0$) принимали положение горелки ДДП, при котором спектр, зарегистрированный анализатором МАЭС, практически отсутствует.

При изучении распределений использовали стандартный образец СОГ-13-4, который содержал Fe, благородные металлы (БМ) и элементы платиновой группы (ЭПГ) в концентрации $10^{-4}\%$ каждого. На каждой высоте факела с помощью анализатора МАЭС регистрировали по 10 – 15 параллельных спектров.

С помощью программы «Атом» в каждом случае измеряли интенсивности выбранных спектральных линий железа, БМ и ЭПГ; вычисляли средние значения результатов параллельных измерений интенсивности и относительные стандартные отклонения среднего значения для каждой линии. Для вычисления температуры подставляли вычисленные средние значения интенсивности каждой спектральной линии железа в выбранной термометрической паре в формулу

$$T_{эф} = 5040 (E_2 - E_1) / \lg \{ (I_1 a_2) / (I_2 a_1) \},$$

где E – энергия возбуждения линии, $a = Ag/\lambda$ – вероятность перехода, g – статистический вес верхнего уровня, λ – длина волны линии.

Атомные константы спектральных линий взяты из справочника [12].

Полученные результаты по разным парам линий железа на каждой высоте плазмы усредняли и вычисляли относительные стандартные от-

клонения средних значений. Результаты расчета температуры приведены в табл.3. На рис. 4 показано распределение температуры по высоте факела, вертикальными линиями показан доверительный интервал для доверительной вероятности $P=0.95$. Аналогично измеряли интенсивности спектральных линий БМ и ЭПГ. На рис.5. приведены распределения интенсивности спектральных линий для золота, платины и палладия по высоте плазменного факела ДДП.

Таблица 3

Изменение эффективной температуры по высоте факела

Высота от основания факела, мм	T, K	Число пар линий	s_r	Высота от основания факела, мм	T, K	Число пар линий	s_r
25	5200±260	9	0,05	20	5700±500	12	0,09
17	6100±540	12	0,09	15	6350 ± 670	16	0,10
14	6700 ± 700	16	0,10	13	6900 ± 700	17	0,10
12	7000 ± 500	17	0,7	11	6900 ± 550	17	0,08
10	6800 ± 500	18	0,08	9	6600 ± 500	17	0,08
7	6100 ± 400	15	0,06	5	5500 ± 460	10	0,08
3	4500 ± 660	10	0,15				

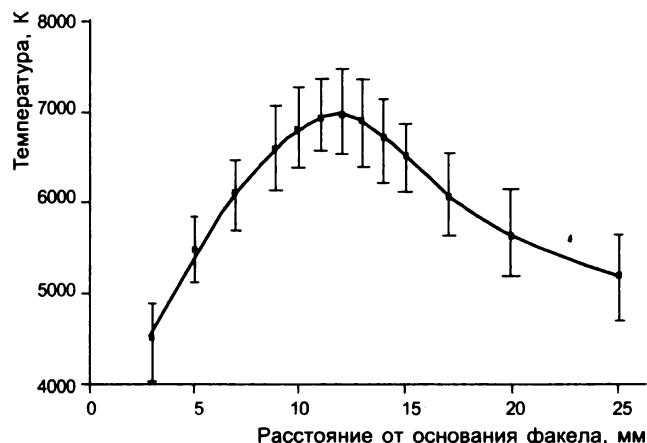


Рис.4. Распределение температуры по высоте факела плазматрона

3.2. Аналитические возможности дугового двухструйного плазматрона

Подробно аналитические возможности дугового двухструйного плазматрона рассмотрены нами в публикациях [8, 9, 24, 25]. Отметим важные достоинства этого источника спектров и аналитической установки в целом [26]. Из сравнения рис. 4 и 5 видно, что максимальная температура и максимальные значения интенсивности линий благородных металлов наблюдаются на высоте 9 - 12 мм от основания факела, где происходит слияние плазменных струй. Эта область принята в качестве оптимальной аналитической зоны еще и потому, что здесь при изменении высоты на 2 - 3 мм параметры плазмы практически

не меняются, чем обеспечивается высокая стабильность условий возбуждения.

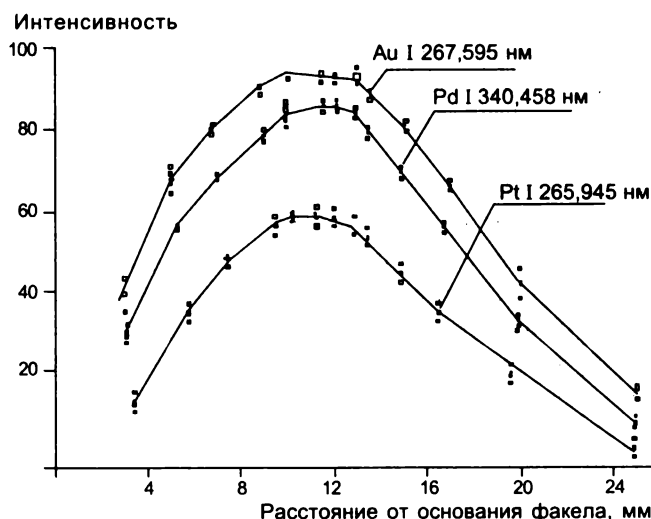


Рис. 5. Распределение интенсивности аналитических линий золота, палладия и платины по высоте факела

Выбранные условия проведения анализа позволили существенно уменьшить влияние основы на интенсивности спектральных линий. Стандартные образцы, несмотря на существенное различие в составе основы, хорошо описываются единым градуировочным графиком. Это позволяет проводить анализ различных пород и руд по единому набору стандартных образцов. Для большинства аналитических линий угловой коэффициент градуировочной прямой в координатах $\lg C - \lg I$ близок к теоретическому значе-

нию, равному 1, что обеспечивает высокую концентрационную чувствительность анализа. Малые значения дисперсий сходимости параллельных измерений сигнала и адекватности представления градуировочного графика прямолинейной зависимостью означают достаточно высокую точность определения. Применение нескольких аналитических линий для одного элемента повышает достоверность результатов определения, позволяет в некоторых случаях существенно снизить, а иногда и исключить погрешность, вызванную наложением спектральных линий сопутствующих элементов. В результате проведенной работы по оптимизации условий возбуждения и регистрации аналитического сигнала нами создана методика определения золота, серебра и платиновых металлов в сульфидных породах с пределами обнаружения (ppm или г/т): Ag, Pd, Ru, Rh - $(1-4) \cdot 10^{-1}$, Au, Os - $(7-9) \cdot 10^{-2}$, Pt - $5 \cdot 10^{-1}$.

ВЫВОДЫ

Результаты спектральной диагностики показали, что контрагированный ВЧЕ-разряд имеет параметры плазмы, отличные от дуги постоянного тока и индуктивно-связанной плазмы. Температура плазмы дугового двухструйного плазматрона в зоне слияния выше, чем в дуге постоянного тока, но ниже, чем в контрагированном ВЧЕ-разряде. Сопоставление экспериментальных данных с результатами спектро-томографической диагностики позволило выбрать в каждом исследуемом источнике оптимальные условия проведения атомно-эмиссионного анализа для одновременного определения большой группы элементов. В табл. 4 сравнены пределы обнаружения, достигнутые в исследуемых источниках возбуждения спектров. Для многих элементов пределы обнаружения, достигнутые в двухструйном плазматроне, ниже, чем в дуге постоянного

тока и в контрагированном ВЧЕ-разряде.

Таблица 4

Сравнение предела обнаружения микропримесей в исследуемых источниках возбуждения спектров

Элемент	Пределы обнаружения, С (г/т, 10^{-4} масс. %, ppm)		
	ДДП	Дуга	ВЧЕ
Al	0,01	0,03	0,02
B	0,007	0,01	0,05
Bi	0,02	0,03	
Cd	0,01	0,03	0,02
Cr	0,02	0,03	0,025
Cu	0,01	0,01	0,01
Fe	0,02	0,03	0,05
Ga	0,01	0,03	0,05
Mg	0,02	0,03	0,02
Mn	0,01	0,03	0,02
Ni	0,01	0,03	0,05
Pb	0,01	0,01	0,01
Sb	0,01	0,01	0,015
Sn	0,01	0,03	
Tl	0,01	0,01	0,02

Разработанная экспериментальная автоматизированная установка, состоящая из дугового двухструйного плазматрона и двух дифракционных спектрографов ДФС-8 и ДФС – 458, показала широкие возможности и перспективность ее применения для геохимических и экологических исследований. Применение отечественного анализатора МАЭС для регистрации спектров и компьютеризация всего измерительного процесса переводит традиционный атомно-эмиссионный метод анализа на современный уровень и делает его конкурентно способным анализу, выполняемому с помощью дорогостоящих импортных приборов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yudelevich I.G. On the determination of trace impurities in carbon concentrates used in the spectrochemical analysis of extra-pure substances/ I.G.Yudelevich, I.R.Shelpakova, S.B.Zayakina, O.I.Scherbakova // Spectrochimica Acta, V.29B. P.353 - 360. Pergamon Press 1974.
2. Рыкалин Н.Н. Исследование энергетических параметров высокочастотного емкостного плазматрона / Н.Н.Рыкалин, И.Д. Кулагин, Л.М.Сорокин, А.Б. Гуняк // Физика и химия обработки материалов. 1975. Вып.5. С.3-7.
3. Galiker J. Plasma Erzeugung mit Hochfrequenz Bulletin d'information. // Union internationale d'electrothermie, Paris, 1972. V.7. № 127. P.70.
4. Звягинцев А.В. Безэлектродные емкостные разряды дугового типа / А.В.Звягинцев, Р.В.Митин, К.К.Прядкин // Журн. техн. физики. 1975. Т.45, вып. 2. С.278-286.
5. Заякина С.Б. Безэлектродный высокочастотный емкостной разряд как источник света для эмиссионного анализа растворов / С.Б.Заякина, А.Н.Епанчинцев, И.Р.Шелпакова, И.Г. Юделевич // Изв. СО РАН, сер. хим. наук, 1976. Вып. 5, № 12. С.59 -64.
6. Заякина С.Б. Исследование возможностей емкостно-связанной плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа/ С.Б.Заякина, Ф.И.Дамеи, И.Г.Юделевич // Высокочистые вещества, 1994, № 1. С.120- 129.

7. А.с. №937039 СССР. Пневматический микрораспылитель / С.Б.Заякина, Г.А.Коковин, А.Н.Епанчинцев, В.Н.Журавлев. Заявл. №2989254, приор. от 11 июля 1980 г.
8. Заякина С.Б. Высокая информативность прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа при применении МАЭС /С. Б. Заякина, Г.Н. Аношин, Л.М.Левченко, В.Н.Митькин, А.Н.Путьмаков // Аналитика и контроль. 2004. Т.8, № 3. С.236-247.
9. Заякина С.Б. Модернизация дифракционного спектрографа ДФС-458: расширение возможностей атомно-эмиссионного спектрального анализа/ С.Б. Заякина, Г.Н.Аношин, А.Н.Путьмаков // Аналитика и контроль. 2005. Т.9, № 2, С. 212-219.
10. Грим Г. Спектроскопия плазмы/ Под ред. Г. В. Шолина и Г.Е. Смолкина. М: Атомиздат. 1969. С. 222-228.
11. Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. М.: Мир, 1971. 552 с.
12. Корлисс Ч. Вероятности переходов и силы осцилляторов 70 элементов/ Корлисс Ч, Бозман У. М: Мир, 1968. 562 с.
13. Очерки физики и химии низкотемпературной плазмы / Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1971. 434 с
14. Ларькина Л.Т. К расчету радиального распределения излучательной способности //Применение плазматрона. Фрунзе: Илим, 1970. С.17-20
15. Заякина С.Б. Определение электронных концентраций и температур в плазме ВЧЕ-плазматрона. / С.Б.Заякина, В.В.Пикалов, Н.Г.Преображенский// Физическая газодинамика. Новосибирск: ИТПМ СО АН, 1976. С.179–180.
16. Заякина С.Б. К диагностике безэлектродного высокочастотного емкостного плазматрона /С.Б. Заякина, В.В. Пикалов //Вопросы газодинамики. Новосибирск: ИТПМ СО АН, 1975. С.266-268.
17. Заякина С.Б. К вопросу о статистической регуляризации решения уравнения Абеля/ С.Б.Заякина, В.В.Пикалов // Труды Новосибирского института инженеров геодезии, аэросъемки и картографии. Т. XXXVI. Оптика и спектроскопия. Новосибирск, 1975. С.49 - 51.
18. Макуиртер Р. Диагностика плазмы/ Под ред. Р. Хаддстоуна и С.Леонарда. М.: Мир, 1967. С.108-166.
19. Бланк А.Б. О нижней границе определяемых содержаний и пределе обнаружения // Журнал аналит. химии. 1979. т.34, Вып.1. С. 5-9.
20. Автаева С.В. Модель химических реакций в плазме ВЧЕ-разряда. // IV Международный Симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Сборник трудов. Т.1. Иваново. 2005. С.201 – 203.
21. Boumans P.W. J. M. Theory of Spectrochemical Excitation. London. 1966. 106 p.
22. Zayakina S.B. Account for the spatial parameter distribution in two-jet plasmatorch plasma while analytic procedures are developed/ S.B.Zayakina, G.N.Anoshin// XII International Conference on the Methods of Aerophysical Research .Proceedings. Part III. Novosibirsk : Publishing House " Nonparel", 2004. P.193
23. Заякина С.Б. Параметры плазмы двухструйного дугового плазматрона, применяемого для прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа твердых геохимических образцов / С.Б.Заякина, И.М.Засыпкин, Г.Н.Аношин //IV Международный Симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Сборник трудов. Т.2. Иваново. 2005. С.543-547
24. Zayakina S.B. Determination of Gold, Silver and Platinum – Group Elements in Geochemical Reference Materials by Direct Atomic Emission Analyser Recording Device / S.B.Zayakina, G.N.Anoshin //Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 2001. V.25, №.1. P.57-66.
25. Mitkin V.N. New technique for the determination of trace noble metal content in geological and process materials. / V.N. Mitkin, S.B. Zayakina, G.N. Anoshin // Spectrochimica Acta, 2003. Part B 58. P.311 – 328.
26. Заякина С.Б. Перспективы и возможности современного эмиссионного спектрального анализа - модернизация оборудования и автоматизация, компьютеризация всего процесса анализа / С.Б.Заякина, Г.Н.Аношин // Электронный журнал "Исследовано в России". 2005. С.1025-1033 /http://zhurnal.ape.relarm.ru/2005/100.pdf

* * * * *

INVESTIGATION OF PLASMA PARAMETERS AND ANALYTICAL CAPABILITIES OF EXCITATION SOURCES

S.B.Zayakina

The paper concerns with investigation of conditions of plasma excitation and analytical capabilities of spectrum sources, which are applied for particular analytical problems. The investigation revealed that conditions of spectrum sources applied for particular analytical problems differ reasonably widely. Based on results of spectral diagnostics of plasma parameters, optimum conditions of analysis are chosen for every source.

The paper demonstrates perspectives of applying experimental automate instrumentation consisting of two-jet arc plasmatron, two diffraction spectrographs DFS-8 and DFS-458 with spectrum registration by multichannel analyzers MAES for geochemical and ecological investigations. The conventional atomic emission method is brought to the present-day level due to automation and computerization of whole analysis process, which makes the instrumentation competitive to foreign expensive instruments.